

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/008515 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01L 21/3065 丸の内二丁目6番1号日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 杉本 達也 (SUGIMOTO, Tatsuya) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009023
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 16 日 (16.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-208604 2002 年 7 月 17 日 (17.07.2002) JP
- (74) 代理人: 内田 幸男 (UCHIDA, Yukio); 〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 俊郎 (YAMADA, Toshiro) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF DRY ETCHING, DRY ETCHING GAS AND PROCESS FOR PRODUCING PERFLUORO-2-PENTYNE

(54) 発明の名称: ドライエッチング方法、ドライエッチングガスおよびパーフルオロ-2-ペンテンの製造方法

(57) Abstract: A method of dry etching, comprising exposing a resist film to radiation of 195 nm or less wavelength so as to form a resist pattern of 200 nm or less minimum line width and subjecting the resist pattern to dry etching using a fluorinated compound of C₄-C₆ having at least one unsaturated bond as an etching gas. Perfluoro-2-pentyne, perfluoro-2-butyne, nonafluoro-2-pentene and perfluoro-2-pentene are preferably used as the fluorinated compound. Perfluoro-2-pentyne can be synthesized by reacting a 1,1,1-trihalo-2,2,2-trifluoroethane with pentafluoropropylene aldehyde into a 2-halo-1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-pentene and eliminating a hydrogen halide from this 2-pentene.

(57) 要約: レジスト膜に波長が 195 nm 以下の放射線を照射して最小線幅 200 nm 以下のレジストパターンを形成し、次いで、エッチングガスとして少なくとも 1 つの不飽和結合を有する炭素数 4~6 のフッ素系化合物を用いて該レジストパターンをドライエッチングすることからなるドライエッチング方法。該フッ素系化合物としては、パーフルオロ-2-ペンテン、パーフルオロ-2-ブチン、ノナフルオロ-2-ペンテン、ノナフルオロ-2-ペンテンおよびパーフルオロ-2-ペンテンが好ましく用いられる。パーフルオロ-2-ペンテンは、1,1,1-トリハロ-2,2,2-トリフルオロエタンとペンタフルオロプロピオンアルデヒドを反応させて 2-ハロ-1,1,1,4,4,5,5,5-オクタフルオロ-2-ペンテンとし、次いで、該 2-ペンテンを脱ハロゲン化水素することにより合成される。

WO 2004/008515 A1

明細書

ドライエッチング方法、ドライエッチングガスおよびパーフルオロー 2-ペンチンの製造方法

技術分野

本発明は、ドライエッチング方法、ドライエッチングガスおよびパーフルオロー 2-ペンチンの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、ドライエッチングにおいて、エッチング速度が大きく、選択性に優れ、シリコン基板上に最小線幅 200 nm 以下の微細なパターンを安定して形成することができるドライエッチング方法、ドライエッチングガスおよび該ドライエッチングに用いるパーフルオロー 2-ペンチンの製造方法に関する。

背景技術

近年の VLSI（超集積回路）、ULSI（超々集積回路）などに見られるように、半導体装置の高集積化と高性能化が進展するに伴い、これらの装置の製造工程に用いられるドライエッチングガスについても、技術的要求がますます厳しくなっている。そのようなドライエッチングガスとしては、これまで四フッ化炭素、パーフルオロシクロブタンなどの飽和のフルオロカーボン類が用いられてきた。しかし、これらのガスは、大気寿命が数千年と極めて長く、地球温暖化への悪影響が指摘されているために、種々の新しい代替含フッ素化合物が開発されている。

特開平 9-191002 号公報には、不飽和結合を有するフッ素系化合物が開示されている。この公報には、KrFエキシマレーザーリソグラフィーにより、300 nm でのエッチング評価が行なわれ、良好な結果が得られたことが報告されている。また、特開 2002-184768 号公報には、一般に deep-UV と呼ばれる波長 200 ~ 300 nm の紫外線を使用したリソグラフィーにより、エッチング評価が行われ、良好な結果が得られたことが報告されている。

ところで、従来の 200 nm 以上の波長、例えば KrF (248 nm) による

露光では、芳香環構造を有する高分子化合物により形成されてなるレジストが主流であった。すなわち、芳香環構造を有する高分子化合物は、ドライエッチングに対するレジストの耐性が高く、露光、現像後のエッチング工程において、酸化シリコンに対するエッチング選択性が高かった。しかし、現在256メガビットDRAMに用いられているKrF(248nm)エキシマレーザーでは、最小線幅210nmのレジストパターンが限界であり、半導体集積回路の高集積化がさらに進行するにつれ、1ギガビット以降のDRAMの製造には、ArF(193nm)エキシマレーザーまたはより短波長の光源が使用されと考えられる。波長が200nm以下のArF(193nm)、X線などに用いるレジストにおいては、光が芳香環に吸収されてしまうために、芳香環構造を多く有する高分子化合物からなる従来のレジストを使用した場合、露光によるパターン形成ができない。

そこで、脂環式構造からなる高分子化合物や、アルカリ可溶性のメタクリル酸共重合体などが、波長195nm以下のArF、X線用のレジストに検討されている。しかし、これらの高分子化合物は、芳香環構造を有しないか、またはわずかに含むのみであるために、露光、現像後のエッチング工程において、使用するエッチングガスの種類によっては、未露光レジスト膜自体もエッチングされ易く、酸化シリコンに対するエッチング選択性が低いという問題が生じていた。例えば、195nmを超える波長用のレジストに有効であると言われているパーフルオロプロペンなどを、シリコン酸化膜のドライエッチングに適用すると、フォトレジストおよびポリシリコンなどの保護膜自体もエッチングされ易いので、エッチング選択性が十分に満足できるとは言い難く、微細なパターンを形成することが難しい。

特に、パターンサイズが200、180、130、100nmと微細化するにつれて、シリコン酸化膜に代表される基板上に塗布されるレジストの膜厚も薄くなる方向にあり、高いエッチング選択性を確保することが難しくなっている。

発明の開示

本発明の目的は、195nm以下の短波長の光源を使用するドライエッチング

耐性の悪いレジストに対しても、高いエッチング速度および選択性を確保し、基板上に最小線幅 200 nm 以下の微細なパターンを安定して形成することができるドライエッチング方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、195 nm 以下の短波長の光源を使用するドライエッチング耐性の悪いレジストに対しても、高いエッチング速度および選択性を確保し、基板上に最小線幅 200 nm 以下の微細なパターンを安定して形成することができるドライエッチング用ガスを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記ドライエッチング用ガスとして好適なパーフルオロ-2-ペンチンの製造方法を提供することにある。

本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、少なくとも 1 つの不飽和結合を有する炭素数 4 ~ 6 のフッ素系化合物を用いてドライエッチングすることにより、ドライエッチング耐性の悪いレジストに対してもエッチング速度を落とすことなく、高いエッチング選択性を確保し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明によれば、第 1 に、基板上に形成されたレジスト膜に波長が 195 nm 以下の放射線を照射して最小線幅 200 nm 以下のレジストパターンを形成し、次いで、エッチングガスとして少なくとも 1 つの不飽和結合を有する炭素数 4 ~ 6 のフッ素系化合物を用いて該レジストパターンをドライエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法が提供される。

第 2 に、少なくとも 1 つの不飽和結合を有する炭素数 4 ~ 6 のフッ素系化合物からなり、195 nm 以下の放射線で最小線幅 200 nm 以下のレジストパターンを形成するレジスト膜に用いるためのドライエッチングガスが提供される。

第 3 に、1, 1, 1-トリハロ-2, 2, 2-トリフルオロエタンとペンタフルオロプロピオンアルデヒドを反応させて 2-ハロ-1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンテンを生成し、次いで、得られた 2-ハロ-1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンテンを脱ハロゲン化水素することを特徴とするパーフルオロ-2-ペンチンの製造方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

本発明のドライエッチング方法においては、基板上に形成されたレジスト膜に、波長が195 nm以下の放射線を照射して最小線幅200 nm以下のレジストパターンを形成し、次いで、エッチングガスとして少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物を用いて該レジストパターンをドライエッチングする。この方法により、基板を効率的にエッチングして、最小線幅200 nm以下、好ましくは180 nm以下、特に好ましくは150 nm以下、さらに好ましくは140 nm以下の微細なパターンを容易に精度よく形成することができる。なお、レジストパターンが、例えばコンタクトホールの場合、「最小線幅」とは、該コンタクトホールの孔径をいう。

エッチングガスとして用いる少なくとも1つの不飽和結合を有するフッ素系化合物の炭素数が3以下であると、ドライエッチングに際してエッチング選択性が低下するおそれがある。少なくとも1つの不飽和結合を有するフッ素系化合物の炭素数が7以上であると、沸点が高く、ドライエッチングガスとしての使用が困難となるおそれがある。

基板上に形成されるレジスト膜は、特に制限されるものではないが、芳香環構造を有する繰り返し単位含有量が0重量%～10重量%である高分子化合物から構成されることが好ましい。レジスト膜を構成する高分子化合物中の芳香環構造を有する繰り返し単位含有量は、より好ましくは0重量%～5重量%、特に好ましくは0重量%～2重量%である。レジスト膜を構成する高分子化合物の芳香環構造を有する繰り返し単位含有量が0重量%～10重量%であると、波長195 nm以下の放射線に対する透明性が確保できるとともに、最小線幅200 nm以下の良好なレジストパターンを形成することができる。

芳香環構造を有する繰り返し単位含有量が0重量%～10重量%である高分子化合物の具体例としては、p-ヒドロキシスチレン／t-ブチルメタクリレート共重合体の部分水素添加樹脂、p-ヒドロキシスチレン／4-エテニルフェノキシ酢酸-1-アルキルシクロヘキシルエステル共重合体の部分水素添加樹脂、イソボニルメタクリレート／メチルメタクリレート／t-ブチルメタクリレート／メタクリル酸4元系共重合体、アダマンチルメタクリレート／t-ブチルメタクリレート共重合体樹脂、バレロラクトンのメタクリレート／2-アルキルアダマンチ

ルメタクリレート／ヒドロキシアダマンタンのメタクリレート 3 元系樹脂、 t -ブチルメタクリレート／ビニルアルキルエーテル／無水マレイン酸 3 元系共重合体樹脂、ノルボルネンカルボン酸／ノルボルネンカルボン酸 t -ブチルエステル／アルキルノルボルネン／無水マレイン酸 4 元系共重合体、ノルボルネンカルボン酸／ノルボルネンカルボン酸 t -ブチルエステル／アルキルノルボルネン 3 元系共重合体、ノルボルネンカルボン酸アルキルエステル／トリシクロデセンカルボン酸 t -ブチルエステルのメタセシス開環重合の水素添加樹脂、ノルボルネン t -ブチルカルボン酸エステル／トリシクロデセンカルボン酸アルキルエステルのメタセシス開環重合の水素添加樹脂などが挙げられる。

基板上にレジスト膜を形成する方法は、特に制限されることはなく、常法によればよい。例えば、スピンコーティングなどにより基板上にレジスト組成物の溶液を塗布し、溶剤を蒸発させて乾燥する。乾燥したのち、必要に応じてプリベークすることができる。レジスト組成物の溶液には、必要に応じて、オニウム塩、ジアゾメタン誘導体、グリオキシム誘導体などの酸発生剤を配合することができる。

本発明に用いる放射線の波長は、195 nm 以下、好ましくは 170 nm 以下、特に好ましくは 150 nm 以下である。波長 195 nm 以下の放射線は格別限定されることはなく、例えば、ArF エキシマレーザー (193 nm)、F₂ エキシマレーザー (157 nm)、Kr₂ エキシマレーザー (146 nm)、KrAr エキシマレーザー (134 nm)、Ar₂ エキシマレーザー (126 nm)、真空紫外線 (170 nm 以下)、電子線 (EB)、X 線などを挙げることができる。

レジストパターンを形成する手法も特に限定されることはない。例えば、レジスト膜にマスク合わせをしてパターン通りに放射線を照射し、必要に応じてポストベークを行い、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液などのアルカリを用いて現像することにより、レジストパターンを形成することができる。その後、ドライエッチングに移行する。

本発明のドライエッチング法においては、ドライエッチングガスとして、少なくとも 1 つの不飽和結合を有する炭素数 4～6 のフッ素系化合物を用いる。ここで、フッ素系化合物とは、炭素およびフッ素からなる化合物、または、炭素、水

素およびフッ素からなる化合物を指す。不飽和結合は、二重結合および三重結合のいずれでもよく、二重結合および三重結合の両方が含まれていてもよい。

三重結合を有するフッ素系化合物としては、例えば、パーフルオロ-1-ブチン、パーフルオロ-2-ブチン、パーフルオロ-1-ペンチン、パーフルオロ-2-ペンチン、パーフルオロ-1,3-ペンタジイン、パーフルオロ-1,4-ペンタジイン、パーフルオロ-1-ヘキシシン、パーフルオロ-2-ヘキシシン、パーフルオロ-3-ヘキシシン、パーフルオロ-1,3-ヘキサジイン、パーフルオロ-1,4-ヘキサジイン、パーフルオロ-1,5-ヘキサジイン、パーフルオロ-2,4-ヘキサジインなどを挙げることができる。

二重結合を有するフッ素系化合物としては、例えば、パーフルオロ-1-ブテン、パーフルオロ-2-ブテン、パーフルオロ-1,3-ブタジエン、パーフルオロ-1-ペンテン、パーフルオロ-2-ペンテン、パーフルオロ-1,3-ペンタジエン、パーフルオロ-1,4-ペンタジエン、パーフルオロ-2-メチル-1,3-ブタジエン、オクタフルオロシクロペンテン、ヘキサフルオロシクロペンタジエン、パーフルオロ-1-ヘキセン、パーフルオロ-2-ヘキセン、パーフルオロ-3-ヘキセン、パーフルオロ-1,3-ヘキサジエン、パーフルオロ-1,4-ヘキサジエン、パーフルオロ-1,5-ヘキサジエン、パーフルオロ-2,4-ヘキサジエン、パーフルオロ-1,3,5-ヘキサトリエン、パーフルオロ-1,3-シクロヘキサジエン、パーフルオロ-1,4-シクロヘキサジエン、パーフルオロベンゼン、1,1,1,2,4,4,4-ヘプタフルオロ-2-ブテン、1,3,3,4,4-ペンタフルオロシクロブテン、1,2,3,4,4-ペンタフルオロシクロブテン、1,1,1,2,4,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-ペンテン、1,1,1,3,4,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-ペンテン、1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-ペンテン、1,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテン、1,2,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテン、1,2,3,3,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテン、1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,6-ウンデカフルオロ-2-ヘキセン、1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,6-ウンデカフルオロ-2-ヘキセン、1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,6-ウンデカフルオロ-3-ヘキセン、1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,6-ウン

デカフルオロ-3-ヘキセンなどを挙げることができる。

二重結合と三重結合の両方を有するフッ素系化合物としては、例えば、パーフルオロ-1-ブテン-3-イン、パーフルオロ-1-ペンテン-3-イン、パーフルオロ-1-ペンテン-4-イン、パーフルオロ-3-ペンテン-1-イン、パーフルオロ-2-メチル-1-ブテン-3-イン、パーフルオロ-1-シクロヘキセン-3-イン、パーフルオロ-1-シクロヘキセン-4-インなどを挙げることができる。

上記の少なくとも1つの不飽和結合を有するフッ素系化合物は、ドライエッチングガスとして、1種を単独で用いることができ、または、2種以上を組み合わせ用いることもできる。これらの中で、パーフルオロ-2-ブチン、パーフルオロ-2-ペンチン、パーフルオロ-2-ヘキシン、パーフルオロ-3-ヘキシ、1,1,1,2,4,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-ペンテン、1,1,1,3,4,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-ペンテンおよびパーフルオロ-2-ペンテンは、安定性が良好なので好適に用いることができる。中でも1,1,1,2,4,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-ペンテン、1,1,1,3,4,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-ペンテンおよびパーフルオロ-2-ペンテンがより好ましい。さらに、エッチング速度が大きく、選択性が高い点で、パーフルオロ-2-ペンチンおよびパーフルオロ-2-ブチンが好適であり、パーフルオロ-2-ペンチンは特に好ましい。

少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4~6のフッ素系化合物は、純度90容量%以上であることが好ましく、純度99容量%以上であることがより好ましく、純度99.9容量%以上であることがさらに好ましい。該フッ素系化合物の純度が90容量%未満であると、エッチング速度と選択性が低下するおそれがある。

被エッチング材料としては、例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、アルミニウム、タングステン、モリブデン、タンタル、チタン、クロム、酸化クロム、金などを挙げることができる。被エッチング基体としては、例えば、酸化シリコン、アルミニウム薄膜などを備えたシリコンウェハーなどを挙げることができる。シリコンウェハーのサイズは、特に制限されないが、8インチ、12インチのもの

が通常用いられる。

ドライエッチングに際しては、プラズマを照射することが好ましい。プラズマ密度は、 10^{10} イオン/cm³以上であることが好ましく、 $10^{10} \sim 10^{13}$ イオン/cm³であることがより好ましい。プラズマ密度を $10^{10} \sim 10^{13}$ イオン/cm³とすることにより、高いエッチング速度および選択性を確保し、微細なパターンを形成することができる。プラズマ発生装置としては、例えば、ヘリコン波方式、高周波誘導方式、平行平板タイプ、マグネトロントタイプなどの装置が挙げられるが、高密度領域のプラズマの発生が容易なヘリコン波方式または高周波誘導方式の装置が好適に用いられる。

ドライエッチングに際しては、少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物を、真空中に脱気したエッチング装置内に、圧力が0.0013～1,300 Paになるように導入することが好ましく、0.13～1.3 Paになるように導入することがより好ましい。ドライエッチングに際しての被エッチング基体の到達温度は、0～300℃であることが好ましく、60～250℃であることがより好ましく、80～200℃であることがさらに好ましい。ドライエッチングの処理時間は、通常は10秒～10分であるが、本発明方法によれば、高速エッチングが可能なので、処理時間を10秒～3分として生産性を向上することができる。

なお、エッチング反応を行う際に、エッチング反応装置の中で、他のガスを併用することができる。併用する他のガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンなどの希ガス、酸素、および一酸化炭素、二酸化炭素などの酸素含有ガスを挙げることができる。これらの中でも、酸素はエッチングガスの解離促進作用があるので、併用するガスとして好適に用いられる。

本発明のドライエッチングガスは、少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物からなり、195 nm以下の放射線で最小線幅200 nm以下のレジストパターンを形成するレジスト膜に用いるドライエッチングガスである。該炭素数4～6のフッ素系化合物としては、前記のとおり種々のガスを用いることができるが、エッチング速度が大きく、選択性が高いので、パーフルオロ-2-ペンテンが特に好適に用いることができる。

本発明のパーフルオロ-2-ペンチンの製造方法においては、1,1,1-トリハロ-2,2,2-トリフルオロエタンとペンタフルオロプロピオンアルデヒドとを反応させて2-ハロ-1,1,1,4,4,5,5,5-オクタフルオロ-2-ペンテンを生成せしめ、次いで、得られた2-ハロ-1,1,1,4,4,5,5,5-オクタフルオロ-2-ペンテンを脱ハロゲン化水素してパーフルオロ-2-ペンチンを得る。

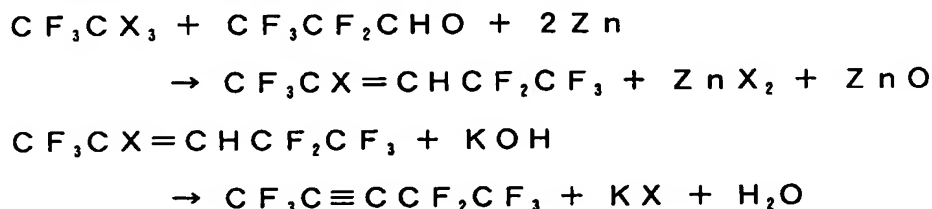
1,1,1-トリハロ-2,2,2-トリフルオロエタンとペンタフルオロプロピオンアルデヒドとの反応条件に特に制限はなく、例えば、ペンタフルオロプロピオンアルデヒドの水和物を、五酸化リンのような脱水剤により加熱脱水して得られるペンタフルオロプロピオンアルデヒドをガス状態で冷却したジメチルホルムアミドなどの極性溶剤に吹き込んで溶液とし、得られた溶液に1,1,1-トリハロ-2,2,2-トリフルオロエタンと亜鉛末を添加し、加熱することにより、2-ハロ-1,1,1,4,4,5,5,5-オクタフルオロ-2-ペンテンを得ることができる。ペンタフルオロプロピオンアルデヒドの水和物は脱水後に反応させる、1,1,1-トリハロ-2,2,2-トリフルオロエタンに対して、1~2当量が好ましく、より好ましくは1.2~1.5当量である。添加する亜鉛末の量は、1,1,1-トリハロ-2,2,2-トリフルオロエタンに対して、2~3当量が好ましく、より好ましくは2.2~2.5当量である。亜鉛末は反応開始前に、希塩酸や無水酢酸などで洗浄することにより、活性化しておく方が望ましい。出発原料である1,1,1-トリハロ-2,2,2-トリフルオロエタンとしては、1,1,1-トリクロロ-2,2,2-トリフルオロエタンが好ましく用いられる。反応温度は、通常、室温~150℃であり、より好ましくは50℃~100℃である。反応時間は通常1~20時間であり、より好ましくは3~10時間である。

反応後の後処理については通常の方法が適用でき、反応溶液に希塩酸などを添加して反応を停止させてから、酢酸エチルやジエチルエーテルなどの抽出溶剤で抽出し、飽和重曹水にて中和して、硫酸ナトリウムなどの乾燥剤にて乾燥後、ロータリーエバポレーターで濃縮後、粗精製物を得ることができる。粗精製物はそのまま次工程に持ち込んでも良いし、一旦蒸留にて精製を行っても良い。

得られた 2-ハロ-1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンテンを、水酸化カリウムなどの塩基性化合物を添加して脱ハロゲン化水素反応を行うことにより、三重結合を生成してパーフルオロ-2-ペンチンを得ることができる。反応の形態としては、塩基性化合物と 2-ハロ-1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンテンを耐圧性の反応器に仕込んで加熱させ、反応終了後に生成するガス生成物を冷却したトラップに捕集しても良いし、生成するパーフルオロ-2-ペンチンの沸点が 5℃であることを考慮して、反応器内にあらかじめ塩基性化合物を仕込んで攪拌させながら、そこに、2-ハロ-1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンテンを滴下させながら、反応器より生成してくるパーフルオロ-2-ペンチンを取り出して、冷却したトラップ内に捕集しても良い。使用する塩基性化合物の量は 2-ハロ-1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンテンに対して、1~10 当量が好ましく、2~5 当量がより好ましい。反応温度は、通常、室温~250℃の範囲であり、より好ましくは 50℃~200℃である。

得られたパーフルオロ-2-ペンチンは、蒸留により精製して純度を高めることができる。

本発明の製造方法における反応式を、次に示す。ただし、式中、X は、塩素、臭素、ヨウ素の中から選ばれるハロゲンである。



本発明のパーフルオロ-2-ペンチンの製造方法によれば、従来の 2, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンテンの垂鉛による脱塩素化、パーフルオロペンタジエンの異性化、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタンの脱ブッ化水素などの方法に比べて、入手の容易な原料から出発して、高純度のパーフルオロ-2-ペンチンを効率的に製造することができる。

実施例

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

また、以下の実施例において「部」は、特に断りがない限り、「重量部」を表す。

なお、実施例および比較例において、エッチングの選択比は、(シリコン酸化膜に対するエッチング速度)/(レジストに対するエッチング速度)を計算して求めた。

製造例 1

ハステロイ製オートクレーブに、市販のペレット状水酸化カリウム（純度 85 重量%）394 部と、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン [デュポン社、パートレル X F] 300 部を仕込み、内容物をよく攪拌して、200℃で7.5時間反応させた。

オートクレーブを冷却したのち、反応混合物を留出させて捕集するための凝縮器と真空ポンプを接続した。減圧下に液体窒素で冷却した凝縮器へ反応混合物を捕集し、反応生成物 182.5 部を得た。この反応生成物をガスクロマトグラフィー分析すると、パーフルオロ-2-ペンチン（目的物）、1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロ-2-ペンテン、1, 1, 1, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロ-2-ペンテンおよび少量の 1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン（原料）を含んでいた。仕込んだ原料基準の目的物の収率は、20.6 重量%であった。なお、未反応の原料は、大部分が分解、重合してオートクレーブ中に残るために、反応生成物には約 1 重量%しか含まれていなかった。

上記の反応操作を繰り返して得られた反応生成物 1,202 部（パーフルオロ-2-ペンチン含量 31.96 容量%）を、KS 型精留塔（理論段数 35 段）を用いて常圧にて精留した。精留塔頂部の冷媒温度は-5~-10℃に、留分トラップは-78℃に保った。この精留により、純度 99.9 容量%のパーフルオロ-2-ペンチン留分（沸点 5℃）264 部を得た。

製造例 2

市販のパーフルオロ-2-ブチン [シンクエスト社、純度 98 容量%] 200 部を、加圧型蒸留塔 [東科精機(株)、PMN-2507FF、理論段数 33 段]

を用いて精留し、純度 99.9 容量%のパーフルオロ-2-ブチン（沸点-24℃）123部を得た。

製造例 3

市販のパーフルオロ-2-ペンテン [シンクエスト社、純度 99 重量%] 200部をKS型精留塔 [理論段数 35段] を用いて常圧にて精留した。精留塔頂部の冷媒温度は-5~-10℃に、留分は氷水で冷却したフラスコに捕集した。この精留により、純度 99.9 重量%のパーフルオロ-2-ペンテン（沸点 26℃）157部を得た。

実施例 1

5-ノルボルネン-2-メタノール、無水マレイン酸および α -ブチルメタクリレートからなる三元共重合体 [共重合比 1:1:1 (モル比)、分子量 5,500] 10部および酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 0.2部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 70部に溶解し、孔径 100 nmのフィルターでろ過し、レジスト溶液を調製した。

このレジスト溶液を、厚さ 2 μ mのシリコン酸化膜を形成した 8 インチのシリコン基板上にスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で 120℃でプリベークを行って膜厚 450 nmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜に、ArFエキシマレーザー露光装置（露光波長 193 nm）によりマスクパターンを介して露光した。その後、130℃にてポストベークを行い、2.38 重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて 25℃で 60 秒間現像し、乾燥して孔径 130 nmのコンタクトホールを形成した。

このコンタクトホールが形成された基板を、ICPプラズマエッチング装置の中にセットし、系内を真空にしたのち、ドライエッチングガスとして、製造例 1で製造したパーフルオロ-2-ペンテンを 50 sccmの速度で導入した。系内の圧力を 0.67 Paに維持し、 10^{11} イオン/cm³のプラズマ密度でエッチングを行った。

シリコン酸化膜のエッチング速度は、中央部 621.0 nm/min、エッジ部 564.1 nm/minであり、レジストのエッチング速度は、中央部 33.6 nm/min、エッジ部 41.5 nm/minであり、選択比は、中央部 18.5、エッジ部

13.6であった。

実施例 2

ドライエッチングガスとして、製造例 2 で製造したパーフルオロ-2-ブチンを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてエッチングを行い、エッチング速度と選択比を求めた。

実施例 3

ドライエッチングガスとして、製造例 3 で製造したパーフルオロ-2-ペンテンを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてエッチングを行い、エッチング速度と選択比を求めた。

実施例 4

ドライエッチングガスとして、市販のパーフルオロ-1,3-ブタジエン[シンクエスト社]を精留して得た純度 99.9 容量%のパーフルオロ-1,3-ブタジエンを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてエッチングを行い、エッチング速度と選択比を求めた。

比較例 1

ドライエッチングガスとして、市販のパーフルオロプロペン[シンクエスト社]を精留して得た純度 99.9 容量%のパーフルオロプロペンを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてエッチングを行い、エッチング速度と選択比を求めた。結果を表 1 に示す。

表 1 より判るように、エッチングガスとしてパーフルオロプロペンを使用すると、ArFエキシマレーザー用のレジスト膜までエッチングされ易く、選択比が著しく低い。

実施例 5

2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2-エチルアダマンチルメタクリレートおよびt-ブチルメタクリレートからなる三元共重合体[共重合比 0.4 : 0.35 : 0.25 (モル比)、分子量 8,700] 10 部および酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 0.15 部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 70 部に溶解し、孔径 100 nm のフィルターでろ過し、レジスト溶液を調製した。

このレジスト溶液を、厚さ $2\ \mu\text{m}$ のシリコン酸化膜を形成した 8 インチのシリコン基板上にスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で 120°C でプリベークを行って膜厚 $300\ \text{nm}$ のレジスト膜を形成した。このレジスト膜に、X線露光装置によりマスクパターンを介して露光した。その後、 130°C にてポストベークを行い、 2.38 重量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて 25°C で 60 秒間現像し、乾燥して孔径 $100\ \text{nm}$ のコンタクトホールを形成した。

このコンタクトホールが形成された基板を、ICP プラズマエッチング装置の中にセットし、系内を真空にしたのち、ドライエッチングガスとして、後述する実施例 6 で製造したパーフルオロ-2-ペンチンを $50\ \text{sccm}$ の速度で導入した。系内の圧力を $0.67\ \text{Pa}$ に維持し、 10^{11} イオン/ cm^3 のプラズマ密度でエッチングを行い、エッチング速度と選択比を求めた。

実施例 1 ～ 5 および比較例 1 の結果を、表 1 に示す。

表 1

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	実施例 5
レジスト			A r Rレーザー用					X線用
ドライエッチングガス			A	B	C	D	E	A
エ ッ チ ン グ 速 度	シリ コ ン 酸 化 膜	中央部	621.0	593.5	518.4	521.2	500.9	550.1
		エ ジ 部	564.1	520.4	410.2	415.4	468.9	516.2
	レ ジ ス ト	中央部	33.6	42.1	43.9	43.4	156.5	44.7
		エ ジ 部	41.5	56.6	65.1	63.9	426.3	51.1
選 択 比		中央部	18.5	14.1	11.8	12.0	3.2	12.3
		エ ジ 部	13.6	9.2	6.3	6.5	1.1	10.1

ドライエッチングガス A : パーフルオロ-2-ペンチン

B : パーフルオロ-2-ブチン

C : パーフルオロ-2-ペンテン

D：パーフルオロ-1,3-ブタジエン

E：パーフルオロプロペン

エッチング速度単位：nm/min

選択比：（シリコン酸化膜に対するエッチング速度）／（レジストに対するエッチング速度）

第1表に見られるように、ArFエキシマレーザーを照射して形成したレジストパターンを、パーフルオロ-2-ペンチン、パーフルオロ-2-ブチン、パーフルオロ-2-ペンテンまたはパーフルオロ-1,3-ブタジエンを用いてドライエッチングした実施例1～4は、ドライエッチングガスとしてパーフルオロプロペンを用いた比較例1に比べて、シリコン酸化膜のエッチング速度が大きく、選択比も高い。また、X線を照射して形成したレジストパターンを、パーフルオロ-2-ペンチンを用いてドライエッチングした実施例5においても、大きいエッチング速度と高い選択比が得られている。

実施例6（パーフルオロ-2-ペンチンの合成）

冷却管を備えたガラス製丸底フラスコに、ジメチルホルムアミド140部を仕込んだ。フラスコを-50℃に冷却し、このジメチルホルムアミドに、ペンタフルオロプロピオンアルデヒド水和物〔セントラル薬品(株)製〕12.8部を五酸化二リンで加熱脱水させて得られるペンタフルオロプロピオンアルデヒドを吹き込んで溶解した。この溶液に、1,1,1-トリクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン〔東京化成工業(株)製〕37.5部と、無水酢酸であらかじめ活性化させた亜鉛粉末39.2部を0℃で加えた。反応混合物を0℃でさらに30分撹拌したのち、50℃で4時間反応した。次いで、室温まで冷却したのち、水300部を添加し、1回につきジエチルエーテル107部を用いて2回抽出した。

この抽出液を硫酸ナトリウムで乾燥させたのち、蒸留によりエーテルを留去し、粗生成物36部を得た。得られた粗生成物をGC-MS分析した結果、2-クロロ-1,1,1,4,4,5,5,5-オクタフルオロ-2-ペンテンが生成していることが分かった。次に、ハステロイ製オートクレーブに、市販のペレット状水酸化カリウム（純度85重量%）23.9部と、上記の粗2-クロロ-1,1,1,4,

4, 5, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンテン 36部を仕込み、内容物をよく攪拌して200℃で6時間反応させた。

オートクレーブを冷却したのち、反応混合物を留出させて捕集するためのトラップと真空ポンプを接続した。減圧下に液体窒素で冷却したトラップへ反応混合物を捕集し、反応生成物 3.7部を得た。上記の反応操作を繰り返して得られた反応生成物 120部を製造例1と同様に蒸留して、純度99.9容量%のパーフルオロ-2-ペンテン留分（沸点5℃）97.2部を得た。

産業上の利用可能性

本発明のドライエッチング方法によれば、195 nm以下の短波長の光源を使用するドライエッチング耐性の悪いレジストに対しても、大きいエッチング速度と高い選択性を確保し、シリコン基板上に微細なパターンを安定して形成することができる。

従って、本発明のドライエッチング方法は、高集積化と高性能化が進んだVLSI（超集積回路）、ULSI（超々集積回路）などを有する半導体装置の製造に好適である。

また、本発明の製造方法によれば、入手の容易な原料から出発して、高純度のパーフルオロ-2-ペンテンを容易に製造することができる。

請求の範囲

1. 基板上に形成されたレジスト膜に波長が195 nm以下の放射線を照射して最小線幅200 nm以下のレジストパターンを形成し、次いで、エッチングガスとして少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物を用いて該レジストパターンをドライエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法。

2. レジスト膜が、芳香環構造を有する繰り返し単位含有量が0重量%～10重量%以下である高分子化合物から形成されたものである請求の範囲1に記載のドライエッチング方法。

3. 少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物が、パーフルオロ-2-ブチンおよびパーフルオロ-2-ペンチンの中から選ばれる請求の範囲1または2に記載のドライエッチング方法。

4. 炭素数4～6のフッ素系化合物が、パーフルオロ-2-ペンチンである請求の範囲1または2に記載のドライエッチング方法。

5. 少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物が、1,1,1,2,4,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-ペンテン、1,1,1,3,4,4,5-ノナフルオロ-2-ペンテンおよびパーフルオロ-2-ペンテンの中から選ばれる少なくとも一種のフルオロペンテンである請求の範囲1または2に記載のドライエッチング方法。

6. プラズマ照射下、プラズマ密度 10^{10} イオン/cm³以上においてドライエッチングする請求の範囲1～5のいずれかに記載のドライエッチング方法。

7. 少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物からなり、195 nm以下の放射線で最小線幅200 nm以下のレジストパターンを形成するレジスト膜に用いるためのドライエッチングガス。

8. 少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物が、パーフルオロ-2-ブチンおよびパーフルオロ-2-ペンチンの中から選ばれる請求の範囲7に記載のドライエッチングガス。

9. 少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物が、パーフルオロ-2-ペンテンである請求の範囲7に記載のドライエッチングガス。

10. 少なくとも1つの不飽和結合を有する炭素数4～6のフッ素系化合物が、1,1,1,2,4,4,5,5,5-ノナフルオロ-2-ペンテン、1,1,1,3,4,4,5-ノナフルオロ-2-ペンテンおよびパーフルオロ-2-ペンテンの中から選ばれる少なくとも一種のフルオロペンテンである請求の範囲7に記載のドライエッチングガス。

11. 1,1,1-トリハロ-2,2,2-トリフルオロエタンとペンタフルオロプロピオンアルデヒドを反応させて2-ハロ-1,1,1,4,4,5,5,5-オクタフルオロ-2-ペンテンを生成し、次いで、得られた2-ハロ-1,1,1,4,4,5,5,5-オクタフルオロ-2-ペンテンを脱ハロゲン化水素することを特徴とするパーフルオロ-2-ペンテンの製造方法。

12. 1,1,1-トリハロ-2,2,2-トリフルオロエタンが、1,1,1-トリクロロ-2,2,2-トリフルオロエタンである請求の範囲11に記載のパーフルオロ-2-ペンテンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09023

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L21/3065

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01L21/3065

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-206704 A (Toshiba Corp.), 28 July, 2000 (28.07.00), Par. Nos. [0014] to [0355] (Family: none)	1, 2, 7
X	JP 2001-110790 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 April, 2001 (20.04.01), Par. Nos. [0016] to [0105] (Family: none)	3, 6, 8
A	WO 00/30168 A (APPLIED MATERIALS INC.), 25 February, 2000 (25.02.00), Page 9, line 20 to page 30, line 29 & JP 2002-530863 A	5, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 20 October, 2003 (20.10.03)	Date of mailing of the international search report 04 November, 2003 (04.11.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09023

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-282540 A (Tokyo Electron Ltd.), 03 October, 2003 (03.10.03), Par. Nos. [0010] to [0038] (Family: none)	4, 8, 9
X	EP 755909 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.), 29 January, 1997 (29.01.97), Page 2, line 46 to page 8, line 4 & JP 07-278029 A & DE 69513965 A	11, 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09023

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention claimed in claims 1-10 relates to a method of dry etching through exposing a resist to radiation of 195 nm or less wavelength so as to form a resist pattern of 200 nm or less minimum line width.

The invention claimed in claims 11 and 12 relates to a process for producing perfluoro-2-pentyne whose use is not limited.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ' H 0 1 L 2 1 / 3 0 6 5

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ' H 0 1 L 2 1 / 3 0 6 5

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2 0 0 0 - 2 0 6 7 0 4 A (株式会社東芝) 2000. 07. 28, 第14~355段落 (ファミリーなし)	1, 2, 7,
X	J P 2 0 0 1 - 1 1 0 7 9 0 A (松下電器産業株式会社) 2001. 04. 20, 第16~105段落 (ファミリーなし)	3, 6, 8
A	W O 0 0 / 3 0 1 6 8 A (APPLIED MATERIALS INC.,) 2000. 02. 25, 第9頁第20行~第30頁第29行 & J P 2002-530863 A	5, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.10.03

国際調査報告の発送日

04.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

今井 淳一

印

4 R

9 0 5 5

電話番号 03-3581-1101 内線 6363

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2003-282540 A (東京エレクトロン株式会社) 2003. 10. 03, 第10～38段落 (ファミリーなし)	4, 8, 9
X	EP 755909 A (DAIKIN INDUSTRIES, LIMITED) 1997. 01. 29, 第2頁第46行～第8頁第4行 & JP 07-278029 A & DE 69513965 A	11, 12

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (P C T 1 7 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって P C T 規則 6. 4 (a) の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲第 1 - 1 0 に記載された発明は、レジストに波長が195nm以下の放射線を照射して最小線幅200nm以下のレジストパターンを形成した際のドライエッチング方法に関する。

請求の範囲第 1 1, 1 2 項に記載された発明には、用途限定のないパーフルオロ-2-ペンチンの製造方法に関する。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。